

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 22620071152389

厦门大学

硕士学位论文

利用络合-超滤技术回收电镀废水中金属镍
的初步研究

Preliminary Study on Recovery of Nickle in Electroplating
Wastewater by Complexation-ultrafiltration Technology

张姣灵

指导教师姓名: 欧阳通 教授

专业名称: 环境科学

论文提交日期: 2010 年 8 月

论文答辩时间: 2010 年 9 月

2010 年 8 月

利用络合-超滤技术回收电镀废水中金属镍的初步研究

张姣灵

指导教师

欧阳通 教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

电镀废水容易对环境造成污染,对人体和生物具有极大的危害性。本文在研究了电镀废水中各重金属的存在状态分布特征后,以聚丙烯酸钠(PAASS)为络合剂,探讨了络合-超滤技术回收电镀镍漂洗废水中金属镍的可行性。

对电镀废水中各重金属存在形态分析结果表明,电镀综合废水中溶解态 D-Ni、D-Cu、D-Cr、D-Zn 含量均占各金属总浓度的 94 %以上,其中游离态 F-Ni、F-Cu 占金属总浓度的比例分别为 64.30 %、56.23 %, F-Cr、F-Zn 均占金属总浓度的 90 %以上;电镀镍漂洗水中镍的主要存在形态为 D-Ni (T-Ni 的 95 %以上),其中 F-Ni 占 T-Ni 的 90 %以上,络合态镍 (C-Ni) 比例较低。

采用络合-超滤技术回收电镀镍漂洗废水中金属镍的研究包括四个部分:络合、超滤、解络及 PAASS 的回收。

在络合反应过程中,分别采用截留分子量为 6 000、50 000 和 100 000 的中空纤维超滤膜,考察了金属/聚合物比(L)、pH 值、反应时间、搅拌强度及超滤膜截留分子量对 Ni^{2+} 的截留率的影响。研究表明,最适宜络合条件为:L=0.2、络合反应 30 min、搅拌强度为 175 r/min。在室温,电镀镍漂洗废水的 pH 范围(7-8)内,三种不同截留分子量的超滤膜对 Ni^{2+} 的截留率均可保持在 90 %以上;超滤膜的截留分子量越大,膜通量越大。

在最佳络合条件下,采用截留分子量为 100 000 的中空纤维超滤膜,研究了超滤过程各影响因素。结果表明,超滤膜对 Ni^{2+} 的截留率不随超滤过程各因素的变化而变化。膜通量随着操作压力及进水流量的增加而上升;随着运行时间及体积浓缩因子的增加而下降,适宜的体积浓缩因子为 8-10。超滤膜经化学清洗后膜通量可以恢复到初始纯水通量的 90 %左右。

在解络过程中, Ni^{2+} 的解离率随 pH 的升高而下降,最佳解络 pH 值为 1.5;解络过程反应速度较快,20 min 即可达到反应平衡。在室温、pH 为 1.5、反应时间为 20 min 的条件下, Ni^{2+} 的解离率可以达到 95.89 %,实现重金属镍的回收。

本文采用酸解-超滤法回收聚丙烯酸钠,结果表明,回收后的 PAASS 性能基本没有发生变化,具有较好的再生性能。

关键词: 镍离子; 聚丙烯酸钠; 络合; 超滤

Abstract

Electroplating wastewater can easily cause pollution to environment, while it has great harmfulness to the human body and living beings. In this paper, heavy metal speciations in electroplating wastewater was firstly analysed, afterwards, the feasibility of recovery of nickle in rinse-wastewater from electronicckelling by complexation-ultrafiltration technology using poly (acrylic acid) sodium salt (PAASS) as polymer was investigated.

The experimental results from heavy metal speciations indicatded that the dissolved proportion of D-Ni、D-Cu、D-Cr、D-Zn could be more than 94 % of each metal in composite wastewater, while the free ion proportion of F-Ni、F-Cu could reach to 64.30 %、56.23 % respectively, and that of F-Cr、F-Zn was greater than 90 %; the major section of nickle in rinse-wastewater from electronicckelling was D-Ni (more than 95 % of T-Ni), while the proportion of F-Ni exceeded 90 %, that is to say, there is only a little part of complex nickle.

The research of recovery of nickle in rinse-wastewater from electronicckelling by complexation-ultrafiltration technology can be divided into four parts, they are complexation, ultrafiltration, decomplexation and the recovery of PAASS, respectively.

In the complexation process, the influence factors to the rejection of Ni^{2+} were investigated by ultrafiltration using three kinds of molecular-weight cut off of 6000, 50 000, 100 000 Da polysulfone hollow fiber ultrafiltration membranes, such as metal/ polymer ratio(L), the pH value, reaction time, stirring intensity and the molecular-weight cut off. The results indicated that L 0.2, reaction time 30 minutes, stirring intensity 175 r/min were the optimal complexation conditions. At room temperature, greater than 90 % Ni^{2+} rejection could be achieved by any kind of ultrafiltration membranes in the rinse-wastewater from electronicckelling pH range of 7-8. While higher membrane flux could be obtained with the increasing molecular-weight cut off of the ultrafiltration membrane.

The influence factors in ultrafiltration process were studied by using the molecular-weight cut off of 100 000 Da polysulfone hollow fiber ultrafiltration membrane under the optimal complexation conditions. The rejection of Ni^{2+} was demonstrated to be not obviously affected by the factors. The membrane flux increased with the raise of operating pressure and flow rate; while it decreased with operating time and volume concentration factor, the suitable volume concentration factor was 8 to 10. After chemical cleaning, the membrane flux of pure water recovery can be achieved 90 %.

In the decomplexation process, the dissociation yield of Ni^{2+} decreased with higher pH value, and the optimum pH was 1.5; the reaction occurred fast, which took 20 minutes achieving to equilibrium. At room temperature, the dissociation yield of Ni^{2+} can reach to 95.89 % within 20 minutes at pH 1.5, thereby, the recovery of nickle can be realized.

In this paper, acid decomposition-ultrafiltration technique was used to recycle PAASS. The research results showed that little changes had taken place to the characteristics of recovered PAASS, that is to say, it had good regenerability.

Key Words: nickle ion; PAASS; complexation; ultrafiltration

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 电镀废水的来源、分类及危害.....	1
1.1.1 电镀废水的来源.....	1
1.1.2 电镀废水的分类.....	2
1.1.3 电镀废水的危害.....	2
1.2 电镀镍简介.....	5
1.2.1 镍的性质.....	5
1.2.2 镀镍的类型.....	6
1.2.3 镀镍的应用.....	7
1.3 电镀废水的处理方法.....	8
1.3.1 物理法.....	8
1.3.2 化学法.....	10
1.3.3 生物法.....	12
1.4 络合-超滤技术.....	13
1.4.1 络合-超滤原理.....	13
1.4.2 络合-超滤过程的影响因素.....	14
1.4.3 络合-超滤技术的研究现状.....	16
1.5 论文的选题意义.....	18
1.6 论文的研究内容及技术路线.....	19
1.6.1 研究内容.....	19
1.6.2 技术路线.....	19
第二章 实验部分.....	21
2.1 水样及水质.....	21
2.2 实验试剂及仪器.....	21

2.2.1 实验试剂.....	21
2.2.2 实验仪器及材料.....	22
2.3 实验装置	22
2.4 分析方法	24
2.4.1 测定方法.....	24
2.4.2 超滤膜性能指标.....	24
2.5 实验方法	25
2.5.1 重金属形态分析方法.....	25
2.5.2 络合-超滤实验	27
第三章 电镀废水中重金属元素的形态分布研究.....	30
3.1 电镀综合废水中各金属的形态分布	31
3.1.1 镍.....	31
3.1.2 铜.....	32
3.1.3 铬.....	34
3.1.4 锌.....	36
3.2 电镀镍漂洗水中镍的形态分布	37
3.3 小结	39
第四章 络合-超滤技术回收镍离子的研究.....	41
4.1 络合过程影响因素的研究	41
4.1.1 PAASS 投加量的影响	41
4.1.2 反应 pH 的影响.....	43
4.1.3 反应时间的影响.....	44
4.1.4 搅拌强度的影响.....	45
4.1.5 膜组件的选择.....	46
4.2 超滤过程影响因素的研究	48
4.2.1 操作压力的影响.....	48
4.2.2 进水流量的影响.....	49
4.2.3 运行时间的影响.....	50

4.2.4 体积浓缩因子的影响.....	51
4.2.5 膜的污染与清洗.....	52
4.3 解络过程影响因素的研究.....	54
4.3.1 反应 pH 的影响.....	54
4.3.2 反应时间的影响.....	55
4.4 PAASS 的回收效果评价.....	56
4.5 小结.....	56
第五章 聚电解质络合-超滤耦合工艺模型研究.....	58
5.1 超滤分离模型.....	58
5.1.1 微孔模型.....	58
5.1.2 浓差极化及凝胶层阻力模型.....	59
5.1.3 渗透压模型.....	61
5.1.4 超滤过程渗透通量模型.....	61
5.2 络合-超滤模型.....	62
5.2.1 两相模型.....	62
5.2.2 Freundlich 和 Langmuir 模型.....	63
第六章 结论与课题展望.....	65
6.1 结论.....	65
6.2 创新点.....	66
6.3 研究中的不足之处.....	66
6.4 研究展望.....	67
参考文献.....	68
论文发表.....	74
致谢.....	75

CONTENTS

ABSTRACT (In Chinese).....	I
ABSTRACT (In English)	II
CHAPTER 1 PREFACE	1
1.1 Origin、classification and hazard of electroplating wastewater	1
1.1.1 Origin of electroplating wastewater.....	1
1.1.2 Classification of electroplating wastewater	2
1.1.3 Hazard of electroplating wastewater.....	2
1.2 Introduction of electronicckelling.....	5
1.2.1 Properties of nickle	5
1.2.2 Classification of electronicckelling	6
1.2.3 Application of electronicckelling.....	7
1.3 Treatment of electroplating wastewater	8
1.3.1 Physical method.....	8
1.3.2 Chemical method	10
1.3.3 Biological method	12
1.4 Complexation-ultrafiltration technology	13
1.4.1 Principle of complexation-ultrafiltration	13
1.4.2 Influence factors of complexation-ultrafiltration.....	14
1.4.3 Research status of complexation-ultrafiltration	16
1.5 Significance of the research	18
1.6 Contents and technical route of the research	19
1.6.1 Research contents.....	19
1.6.2 Technical route	19
CHAPTER 2 Experimental section	21
2.1 Water sample and property	21
2.2 Experimental reagent and instrument	21
2.2.1 Experimental reagent	21

2.2.2 Experimental instrument and material	22
2.3 Experimental set up.....	22
2.4 Analytical method	24
2.4.1 Measuring method	24
2.4.2 Performance index of ultrafiltration membrane.....	24
2.5 Experimental method	25
2.5.1 Analytical method of heavy metal speciations.....	25
2.5.2 Complexation-ultrafiltration experiment	27
CHAPTER 3 Research of morphological distribution of heavy metal in electroplating wastewater	30
3.1 Morphological distribution of heavy metal in compositewaste.....	31
3.1.1 Nickle.....	31
3.1.2 Copper.....	32
3.1.3 Chromium	34
3.1.4 Zinc	36
3.2 Morphological distribution of nickle in rinse-wastewater	37
3.3 Summary	39
CHAPTER 4 Study on recovery of nickle by complexation-ultrafiltration technology.....	41
4.1 Research on influence factors in complexation process	41
4.1.1 Effect of PAASS dosage	41
4.1.2 Effect of pH.....	43
4.1.3 Effect of reaction time	44
4.1.4 Effect of stirring intensity	45
4.1.5 Selection of membrane module	46
4.2 Research on influence factors in ultrafiltration process.....	48
4.2.1 Effect of operating pressure	48
4.2.2 Effect of flow rate	49

4.2.3 Effect of operating time	50
4.2.4 Effect of volume concentration factor	51
4.2.5 Pollution and Cleaning of membrane	52
4.3 Research on influence factors in decomplexation process	54
4.3.1 Effect of pH.....	54
4.3.2 Effect of reaction time	55
4.4 Evaluation of recovered PAASS	56
4.5 Summary	56
CHAPTER 5 Research on complexation-ultrafiltration model.....	58
5.1 Separation models.....	58
5.1.1 Microporous model.....	58
5.1.2 Gel layer resistance model	59
5.1.3 Permeate pressure model	61
5.1.4 Ultrafiltration permeation model	61
5.2 Complexation-ultrafiltration models.....	62
5.2.1 Two-phase model	62
5.2.2 Freundlich and Langmuir model.....	63
CHAPTER 6 Conclusions and prospects of the research.....	65
6.1 Conclusions.....	65
6.2 Innovation	66
6.3 Limitations of the research.....	66
6.4 Prospects of the research.....	67
References.....	68
Paper published.....	74
Acknowledgments	75

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

所谓电镀,就是在含有某种金属离子的电解质溶液中,将被镀工件作为阴极,通以一定波形的低压直流电,而使金属离子得到电子,不断在阴极沉积为金属的加工过程^[1]。这是工业上通用性强,使用面广的行业之一,几乎所有的工业部门都有电镀厂(车间)。由于电镀厂分散而面广,所含高毒性物质种类多,危害性很大,因此与石化、制药被列为当今全球三大污染工业^[2]。

改革开放以来,我国电镀行业得到较大的发展。虽然电镀行业企业很多,但规模普遍较小。少数合资企业或正规专业化企业拥有国际先进水平的设备和设施,但是大多数中小企业仍在 使用许多过时的技术和设备,大量的生产线一般为半机械化和半自动化控制,少数仍然为手工操作^[3]。

据不完全统计,1999 年全国工业和城市生活污水排放总量为 401 亿 m³,电镀厂排放出废水达 40 亿 m³^[4],由此可见,电镀废水的排放量约占工业废水排放量的 10 %。随着电镀工业的不断发展,电镀废水的公害问题日趋严重。

1.1 电镀废水的来源、分类及危害

1.1.1 电镀废水的来源

由于镀件表面所镀金属(或金属合金)种类不同以及电镀方法的不同等原因,电镀工艺差别很大,但基本流程大致相同,如图 1.1 所示。

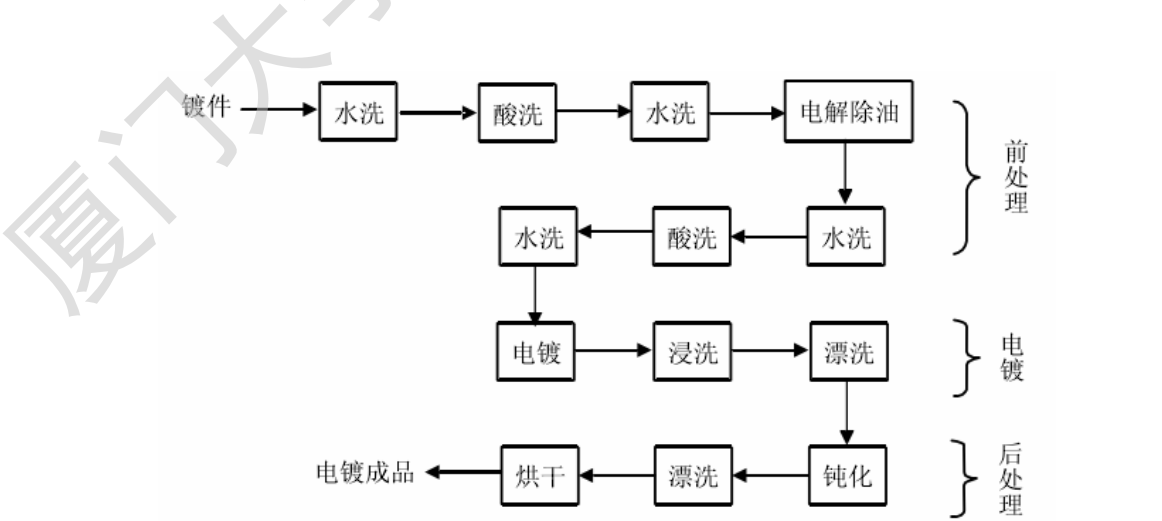


图 1.1 电镀工艺流程图

Fig.1.1 Process flow diagram of electroplating

从电镀工艺流程可以看出,电镀废水的来源大体可分为前处理废水、镀层漂洗废水、后处理废水以及冲刷车间地面、通风设备冷凝水和由于镀槽渗漏或操作管理不当造成的“跑、冒、滴、漏”的各种槽液和化验等的排水等四类^[5]。其中镀层漂洗废水是电镀废水的主要来源,几乎占车间废水排放量的 80 %以上,废水中大部分的污染物质是由镀件表面的附着液在漂洗时带入的。电镀漂洗废水也是废水中氰化物、六价铬和重金属的主要来源,是电镀废水处理的重点。

1.1.2 电镀废水的分类

电镀废水的水质、水量与电镀生产的工艺条件、生产负荷、操作管理与用水方式等因素有关。根据电镀废水的污染种类,大体可分为五类废水^[6]:

- (1) 含氰废水:主要来自镀锌、镀铜、镀镉、镀金、镀银、镀合金等氰化镀槽;
- (2) 含铬废水:主要来自镀铬、钝化、化学镀铬、阳极化处理等镀槽;
- (3) 重金属废水:因镀种不同而产生不同重金属的电镀废水等;
- (4) 酸碱废水:主要来自于镀前处理中的去油、腐蚀和浸酸出光等中间工艺以及冲地坪等的废水;
- (5) 综合电镀废水:来源于镀槽渗漏,操作或管理不善引起的“跑、冒、滴、漏”以及刷洗极板、冲洗车间地面和冲洗设备等过程,因此废水中既包括镀件前处理的酸碱废水,又包括含铬和含氰废水,同时还含有各种不同性质的重金属废水。

1.1.3 电镀废水的危害

电镀废水的水质成分不易控制,由于镀件功能要求各异,镀种、镀液组分、操作方式、工艺条件等也种类繁多,相应的带入电镀废水中的污染物也就变得较为复杂。但总的来讲,电镀废水的污染主要为重金属污染,酸碱、部分有机物的污染及氰化镀种的氰化物污染。

1.1.3.1 重金属的危害

含重金属离子废水是一类对环境和人类危害极大的工业废水。迄今为止,无论国内还是国外,对重金属废水的治理仍不够完善和彻底,远未消除重金属废水对环境造成的污染。我国水污染现状是“局部有所改善,整体仍在恶化”。

重金属随废水排出时,即使浓度很小,也可能对环境造成危害。重金属废水

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库